

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-046128

(43)Date of publication of application : 14.02.2003

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
H01L 21/205

(21)Application number : 2001-232608

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.2001

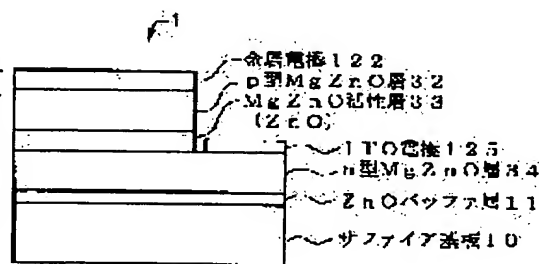
(72)Inventor : ISHIZAKI JUNYA

## (54) LIGHT-EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-emitting element and a manufacturing method therefor capable of providing a high-quality light-emitting layer part comprising  $\text{Mg}_{1-a}\text{Zn}_a\text{O}$  type oxide.

SOLUTION: A manufacturing method is provided for a light-emitting element 1 in which a light-emitting layer part comprises an  $\text{Mg}_{1-a}\text{Zn}_a\text{O}$  (where  $0 \leq a \leq 1$ ) type oxide. A buffer layer 11, where the contacting side to the light-emitting layer part is, at least, an  $\text{Mg}_{1-a}\text{Zn}_a\text{O}$  type oxide layer, is grown on a substrate 10 on which the light-emitting layer part is grown. The  $\text{Mg}_{1-a}\text{Zn}_a\text{O}$  type oxide has a wurtzite type crystal structure comprising a metal atom layer and an oxygen atom layer laminated alternately in the c-axis direction. The buffer layer 11 is grown as the one in which the c-axis of wurtzite type crystal structure is oriented in the layer thickness direction. When the buffer layer 11 is grown, the metal atom layer is formed on the substrate as a metal single atom layer using an atom layer epitaxial method, and then a remaining oxygen atom layer and the metal atom layer are grown.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-46128

(P2003-46128A)

(43) 公開日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード<sup>\*</sup>(参考)

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

D 5 F 0 4 1

21/205

21/205

5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-232608(P2001-232608)

(22) 出願日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 石崎 順也

群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越半  
導体株式会社半導体磯部研究所内

(74) 代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

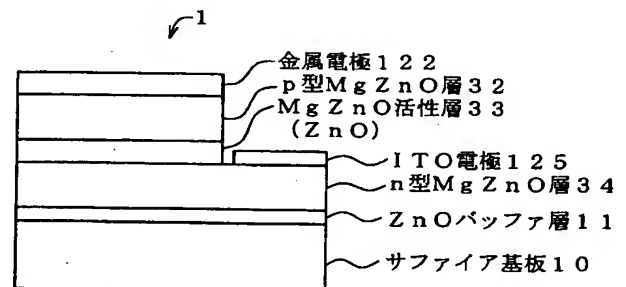
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子の製造方法及び発光素子

(57) 【要約】

【課題】  $Mg_aZn_{1-a}O$  型酸化物からなる高品質の発光層部が実現可能な発光素子の製造方法と、それにより製造可能な発光素子とを提供する。

【解決手段】 発光層部が  $Mg_aZn_{1-a}O$  (ただし、 $0 \leq a \leq 1$ ) 型酸化物からなる発光素子1の製造方法において、発光層部との接触側が少なくとも  $Mg_aZn_{1-a}O$  型酸化物層とされたバッファ層11を基板10上に成長し、該バッファ層10上に発光層部を成長させる。また、 $Mg_aZn_{1-a}O$  型酸化物は、c軸方向に交互に積層される金属原子層と酸素原子層とからなるウルツ鉱型結晶構造を有するものであり、バッファ層11を、ウルツ鉱型結晶構造のc軸を層厚方向に配向させたものとして成長するとともに、該バッファ層11を成長する際に、原子層エピタキシ法を用いて基板上に金属原子層を金属単原子層として形成した後、残余の酸素原子層と金属原子層とを成長させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 発光層部が  $Mg_aZn_{1-a}O$  (ただし、 $0 \leq a \leq 1$ ) 型酸化物からなる発光素子の製造方法において、前記発光層部との接触側が少なくとも  $Mg_aZn_{1-a}O$  型酸化物層とされたバッファ層を基板上に成長し、該バッファ層上に前記発光層部を成長させるようにし、

前記  $Mg_aZn_{1-a}O$  型酸化物は、c 軸方向に交互に積層される金属原子層と酸素原子層とからなるウルツ鉱型結晶構造を有するものであり、前記バッファ層を、前記ウルツ鉱型結晶構造の c 軸を層厚方向に配向させたものとして成長するとともに、該バッファ層を成長する際に、原子層エピタキシ法を用いて前記基板上に前記金属原子層を金属単原子層として形成した後、残余の酸素原子層と金属原子層とを成長させることを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項 2】 前記原子層エピタキシ法を、前記基板を配置した反応容器内に有機金属ガス及び酸素成分源ガスを供給する有機金属気相成長法の形で実施する請求項 1 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 3】 前記基板は、酸素原子が六方晶系原子配列をなすとともに、該六方晶系原子配列の C 面を主表面とする酸化物単結晶基板であり、

前記バッファ層の全体を、前記ウルツ鉱型結晶構造の c 軸を層厚方向に配向させる形で、前記酸化物単結晶基板の前記主表面に形成することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発光素子の製造方法。

【請求項 4】 前記酸化物単結晶基板はコランダム型構造を有する酸化物からなるものであり、その酸素面となる主表面上に、前記バッファ層を形成することを特徴とする請求項 3 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 5】 前記酸化物単結晶基板はサファイア基板であることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の発光素子の製造方法。

【請求項 6】 基板上に、 $Mg_aZn_{1-a}O$  (ただし、 $0 \leq a \leq 1$ ) 型酸化物からなる発光層部が形成された発光素子であって、前記基板と前記発光層部との間に、前記発光層部との接触側が少なくとも  $Mg_aZn_{1-a}O$  型酸化物層とされたバッファ層を配置するとともに、

前記  $Mg_aZn_{1-a}O$  型酸化物は、c 軸方向に交互に積層される金属原子層と酸素原子層とからなるウルツ鉱型結晶構造を有し、

前記バッファ層は、前記ウルツ鉱型結晶構造の c 軸が層厚方向に配向されてなり、前記基板と接する 1 原子層部分が金属単原子層として形成され、さらに該単原子層に引き続く形で残余の酸素原子層と金属原子層とが交互に成長されたものであることを特徴とする発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体を用いた発光素子、特に青色光あるいは紫外線の発光に適した発光素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 青色光領域の短波長発光を行なう高輝度発光素子が永らく要望されていたが、最近になって  $AlGaInN$  系材料を用いることにより、このような発光素子が実現している。また、赤色ないし緑色の高輝度発光素子と組み合わせることにより、フルカラー発光装置や表示装置などへの応用を図ることも急速に進みつつある。しかしながら、 $AlGaInN$  系材料は比較的希少な金属である  $Ga$  と  $In$  とが主成分となるため、コストアップが避けがたい。また、成長温度が  $700 \sim 1000^\circ C$  と高く、製造時に相当のエネルギーが消費されるのも大きな問題の一つである。これはコスト低減の観点においてももちろん、省エネルギーや地球温暖化抑制に関する議論が喧しい昨今では、時流に逆行するという意味においても望ましくない。そこで、特開 2001-44500 号公報には、サファイア基板上に、より安価な  $ZnO$  系化合物半導体層をヘテロエピタキシャル成長させた発光素子が提案されている。

【0003】 ところで、 $ZnO$  系酸化物は真空雰囲気中での気相成長により得られるが、バルク単結晶成長が困難であるため、サファイア等の異材質基板を用いたヘテロエピタキシャル成長を採用することになる。前述した結晶性の良好な発光層部を形成するために、基板と発光層部との間には適当なバッファ層を挿入する必要がある。前記特開 2001-44500 号公報では、このバッファ層（コンタクト層）を、後続の発光層とともに MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法もしくは MOVPE (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy) 法により形成する内容が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、MBE 法は成長雰囲気中の圧力が低いため、酸素欠損の発生を抑制することが容易でなく、発光素子を構成する上で不可欠な  $ZnO$  系酸化物層の形成が非常に困難である。他方、MOVPE 法を用いた気相成長法では、成長中の酸素分圧を自由に变化させることができるため、雰囲気圧力をある程度上昇させることで酸素離脱ひいては酸素欠損の発生を抑制できる。しかしながら、通常の連続成長型の MOVPE 法では、原子の欠損や変位などの乱れが生じた場合、その乱れが修復されないまま次層以降の層成長が継続されてしまうので、発光層部の結晶品質を決めるバッファ層として必ずしも良質のものが得られず、結果的には発光効率のよい素子が得にくい問題があった。

【0005】 本発明の課題は、 $Mg_aZn_{1-a}O$  型酸化物からなる高品質の発光層部が実現可能な発光素子の製造方法と、それにより製造可能な発光素子とを提供す

ることにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記の課題を解決するために、本発明の発光素子の製造方法は、発光層部が  $Mg_a Zn_{1-a}O$  (ただし、 $0 \leq a \leq 1$ ) 型酸化物からなる発光素子の製造方法において、発光層部との接触側が少なくとも  $Mg_a Zn_{1-a}O$  型酸化物層とされたバッファ層を基板上に成長し、該バッファ層上に発光層部を成長させるようにし、前記  $Mg_a Zn_{1-a}O$  型酸化物は、c 軸方向に交互に積層される金属原子層と酸素原子層とからなるウルツ鉱型結晶構造を有するものであり、前記バッファ層を、前記ウルツ鉱型結晶構造の c 軸を層厚方向に配向させたものとして成長するとともに、該バッファ層を成長する際に、原子層エビタキシ法を用いて前記基板上に前記金属原子層を金属単原子層として形成した後、残余の酸素原子層と金属原子層とを成長させることを特徴とする。

【0007】また、本発明の発光素子は、基板上に、 $Mg_a Zn_{1-a}O$  (ただし、 $0 \leq a \leq 1$ ) 型酸化物からなる発光層部が形成された発光素子であって、前記基板と前記発光層部との間に、前記発光層部との接触側が少なくとも  $Mg_a Zn_{1-a}O$  型酸化物層とされたバッファ層を配置するとともに、前記  $Mg_a Zn_{1-a}O$  型酸化物は、c 軸方向に交互に積層される金属原子層と酸素原子層とからなるウルツ鉱型結晶構造を有し、前記バッファ層は、前記ウルツ鉱型結晶構造の c 軸が層厚方向に配向されてなり、前記基板と接する 1 原子層部分が金属単原子層として形成され、さらに該単原子層に引き続く形で残余の酸素原子層と金属原子層とが交互に成長されたものであることを特徴とする。

【0008】上記本発明によると、基板上に形成するバッファ層の、全体もしくは少なくとも発光層部との接触側を、発光層部と同様の成分系を有する  $Mg_a Zn_{1-a}O$  型酸化物 (ただし、混晶比 a は発光層部と同じとは限らない：以下、混晶比 a を省略して単に  $Mg ZnO$  型酸化物あるいは  $Mg ZnO$  と記載する場合がある) にて構成する。バッファ層の接合界面側の部分と発光層部とが、基本的に同一の結晶構造 (ウルツ鉱型) を有し、かつ成分系も同一となるため、接合界面を挟んだ成分間の相互作用による結晶構造の局所的な乱れが生じにくくなり、ひいては結晶性の良好な発光層部を実現するうえで有利となる。なお、バッファ層は、例えばその全体を  $Mg ZnO$  型酸化物にて構成することができる。このようにすると、バッファ層と発光層部との気相成長を同一設備内にて極めて簡便に行なうことが可能となる。

【0009】そして、本発明の製造方法においては、バッファ層を成長する際には、特に、原子層エビタキシ (ALE : Atomic Layer Epitaxy) 法により基板上に金属原子層を金属単原子層として形成した後、残余の酸素原子層と金属原子層とを成長させるようにする。ALE

法を採用すると、最初の金属単原子層が完成すれば、金属原子層の形成を 1 原子層分で飽和させることができ

(いわゆる自己停止機能)、層内に配列した原子にも欠損や変位などの乱れを生じ難い。このように乱れの少ない金属原子層を、1 原子層分完成させた後、後続の金属原子層と酸素原子層とを成長させることで、結晶性の極めて良好なバッファ層が得られ、当然、その上に成長させる発光層部も結晶性の良好なものとなるので、高性能の発光素子を実現する上で好都合となる。また、本発明の発光素子においては、上記製法の採用によりバッファ層が、ウルツ鉱型結晶構造の c 軸が層厚方向に配向されてなり、基板と接する 1 原子層部分が金属単原子層として形成され、さらに該単原子層に引き続く形で残余の酸素原子層と金属原子層とが交互に成長されたものとなる。このような構造のバッファ層は結晶性がきわめて良好であり、結果的にその上に成長される発光層部も低欠陥で乱れが少なく、ひいては発光効率の良好なものが実現される。

【0010】上記 ALE 法は、基板を配置した反応容器内に有機金属ガス及び酸素成分源ガスを供給する、有機金属気相成長法 (MOVPE (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy) 法) の形で実施することができる。具体的には、金属原子層の原料となる有機金属ガスのみを反応容器内に流通して、バッファ層を構成する最初の金属原子層を 1 原子層分で飽和するように形成し、金属単原子層とする。図 8 (a) に示すように、有機金属 (MO) 分子は、結合している有機基を分解・離脱させつつ、金属原子を基板上に化学吸着させる。このとき、ALE 法を採用すると、金属原子は、結合している有機基の一部を残留させた形で吸着し、図 8 (b) に示すように、残留有機基を表面側に配向した形で金属原子層を形成する。この配向した残留有機基が新たな金属原子の吸着を阻害するため、1 原子層が完成すれば、この配向した残留有機基が新たな金属原子の吸着を阻害するため、自己停止機能の発現が顕著となり、層内に配列した原子に欠損や変位などの乱れが極めて生じ難にくくなる。

【0011】また、MOVPE 法では、成長中の酸素分圧を自由に変化させることができるため、雰囲気圧力のある程度上昇させることで酸素離脱ひいては酸素欠損の発生を効果的に抑制できる。その結果、発光素子には不可欠の p 型  $Mg_a Zn_{1-a}O$  層、特に、酸素欠損濃度を  $10 \text{ 個}/\text{cm}^3$  以下とした p 型  $Mg_a Zn_{1-a}O$  層を実現できるようになる。酸素欠損濃度は低ければ低いほどよい (つまり、 $0 \text{ 個}/\text{cm}^3$  となることを妨げない)。

【0012】該 MOVPE 法を用いる場合、前記したバッファ層の全体を  $Mg ZnO$  型酸化物で構成しておけば、バッファ層と発光層部との成長を、同じ反応容器内にて、有機金属ガスと酸素成分源ガスとの比率調整を行なうのみで、一貫して行なうことができる。また、パッ

ファ層の成長から発光層部の成長に切り替える際の容器内のページも、バッファ層をGa<sub>2</sub>N等の別材質とする場合と比較して、時間短縮ないし省略することが可能となる。

【0013】なお、高輝度の発光素子を得るには、発光層部を、以下のようなダブルヘテロ構造を有するものとして成長することが有効である。すなわち、バッファ層上に発光層部として、それぞれMg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O型酸化物からなる第一導電型クラッド層（p型又はn型である）、活性層、及び第一導電型クラッド層とは異なる導電型を有する第二導電型クラッド層（n型又はp型である）がこの順序にて積層されたダブルヘテロ構造を有するものを成長させる。

【0014】この場合、MOVPE法によるp型MgZnO層あるいはMgZnO活性層の成長は、10torr（9.8×10<sup>4</sup>Pa）以上の圧力を有した雰囲気中で行なうことにより、成膜中の酸素欠損発生をより効果的に抑制でき、良好な特性のp型MgZnO層あるいはMgZnO活性層を得ることができる。この場合、より望ましくは、酸素分圧（O<sub>2</sub>以外の酸素含有分子も、含有される酸素をO<sub>2</sub>に換算して組み入れるものとする）が10torr（9.8×10<sup>4</sup>Pa）以上とするのがよい。また、バッファ層の上に、n型MgZnO層を形成し、その上にMgZnO活性層及びp型MgZnO層を成長する場合は、n型MgZnO層に酸素欠損が生ずると、以降に成長するMgZnO活性層及びp型MgZnO層にも乱れ等の影響を与えるので、n型MgZnO層も酸素欠損がなるべく生じないように成長することが望ましい。この場合、n型MgZnO層はn型ドーパントの添加により導電性をn型とする。他方、バッファ層の上にp型MgZnO層を形成し、その上にMgZnO活性層及びn型MgZnO層を形成する場合は、発光に寄与する層がn型MgZnO層上に形成されないことから、該n型MgZnO層は、酸素欠損の積極形成により導電性をn型とする方法も採用可能である。

【0015】Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Oがp型となるためには、前述の通り、適当なp型ドーパントを添加する必要がある。このようなp型ドーパントとしては、N、Ga、Al、In、Li、Si、C、Seの一種又は2種以上を用いることができる。これらのうち、特にNを使用することが、良好なp型特性を得る上で有効である。また、金属元素ドーパントとしてはGa、Al、In及びLiの1種又は2種以上、特にGaを使用することが有効である。これらは、Nと共添加することにより、良好なp型特性をより確実に得ることができる。

【0016】なお、十分な発光特性を確保するには、p型Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O層中のp型キャリア濃度が1×10<sup>16</sup>個/cm<sup>3</sup>以上8×10<sup>18</sup>個/cm<sup>3</sup>以下となっているのがよい。p型キャリア濃度が1×10<sup>16</sup>個/cm<sup>3</sup>未満になると十分な発光輝度を得ることが困難

となる場合がある。他方、p型キャリア濃度が8×10<sup>18</sup>個/cm<sup>3</sup>を超えると、活性層に注入されるp型キャリアの量が過剰となり、p型Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O層への逆拡散や、あるいは障壁を乗り越えてn型クラッド層へ流入したりして発光に寄与しなくなるp型キャリアが増え、発光効率の低下につながる場合がある。また、n型Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O層についても、同様の理由により、n型キャリア濃度が1×10<sup>16</sup>個/cm<sup>3</sup>以上8×10<sup>18</sup>個/cm<sup>3</sup>以下となっているのがよい。

【0017】次に、基板の材質としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化マグネシウム、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、シリコン、炭化シリコン、砒化ガリウム、インジウム・スズ複合酸化物あるいはガラス等を使用できる。また、本発明に特に好適な基板の態様としては、以下のようなものがある。すなわち、Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O型酸化物は、図2に示すように、c軸方向に交互に積層される金属原子層と酸素原子層とからなるウルツ鉱型結晶構造を有し、その酸素原子が六方晶系原子配列をなす。従って、基板は、酸素原子が六方晶系原子配列をなすとともに、該六方晶系原子配列のC面（0001面）を主表面とする酸化物単結晶基板とすることが、バッファ層との結晶整合性を良好なものとし、ひいては結晶性の良好な発光層部を得る上で有効である。この場合、バッファ層の全体をMg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O型酸化物層として、そのウルツ鉱型結晶構造のc軸を層厚方向に配向させる形で、酸化物単結晶基板の主表面に形成するようにする。このような酸化物単結晶基板として例えばコランダム型構造を有する酸化物があり、そのさらに具体的な例としてサファイア基板を例示できる。

【0018】図7に示すように、コランダム型構造を有する酸化物は、酸素（O）原子の格子が六方晶系の原子配列を有し、そのc軸方向にO原子（イオン）層と金属原子（イオン：図ではAl）層とが交互に積層された構造を有する。この結晶構造においては、c軸方向の両端に現われる原子層は必ず一方がO原子層面となり、他方が金属原子層面となる。このうちO原子層面は、格子定数の相違を除いて、ウルツ鉱型結晶構造のO原子層と同じO原子配列を有する。そこで、このような結晶構造の酸化物単結晶基板の主表面に、ウルツ鉱型結晶構造を有するMg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O型酸化物のバッファ層を成長させる場合、バッファ層側の金属原子層を、基板側のO原子層面をなす主表面に積層させる形とすることで、より整合性の高い接合構造を得ることができるようになる。

【0019】なお、特開2001-44500号公報に開示されているように、サファイア基板のA面にバッファ層及び発光層部を成長することも可能であり、結晶成長面の平坦化に一定の効果がある。この場合、サファイア基板のA面には金属原子と酸素原子とが混在しているため、特開2001-44500号公報に開示されてい

ような通常の連続成長型MOVPE法を用いると、A面（11-20面）上に酸素原子の吸着と亜鉛原子の吸着とが同時に生ずる確率が高くなる。その結果、c軸配向にて成長させるバッファ層の積層に乱れが生じやすくなり、必ずしも良質のバッファ層ひいては発光層部が得られない場合がある。しかし、本発明のようにALE法を用いれば、このようなA面上にも強制的に金属単原子層が形成されるので、良好な品質のバッファ層ひいては発光層部を再現性よく得ることが可能となる。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、添付の図面を用いて説明する。図1は、本発明に係る発光素子の要部の積層構造を模式的に示すものであり、n型クラッド層34、活性層33及びp型クラッド層32がこの順序にて積層された発光層部を有している。そして、各層32~34はいずれも $Mg_aZn_{1-a}O$ 層（ $0 \leq a \leq 1$ ：以下、 $MgZnO$ とも記す：ただし、混晶比aの範囲からも明かなように、 $MgZnO$ と記していても、これは $MgO$ 及び $ZnO$ の各単体酸化物の概念を含むものである）として形成されている。該p型 $MgZnO$ 層32には、p型ドーパントとして、例えばN、Ga、Al、In、Liの一種又は2種以上が微量含有されている。また、p型キャリア濃度は前述の通り $1 \times 10^{16}$ 個/cm<sup>3</sup>以上 $8 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>3</sup>以下、例えば $10^{17}$ 個/cm<sup>3</sup>~ $10^{18}$ 個/cm<sup>3</sup>程度の範囲で調整される。

【0021】図2は、 $MgZnO$ の結晶構造を示すもので、いわゆるウルツ鉱型構造を有する。該構造では、酸素原子層と金属原子（ZnイオンまたはMgイオン）層とがc軸方向に交互に積層される形となっており、図3に示すように、c軸が層厚方向に沿うように形成される。酸素イオンが欠落して空孔を生ずると酸素欠損となり、n型キャリアである電子を生ずる。このような酸素欠損が多く形成されすぎると、n型キャリアが増加してp型導電性を示さなくなる。従って、p型 $MgZnO$ 層32や $MgZnO$ 活性層33を形成する場合には、この酸素欠損の発生抑制を図ることが重要である。

【0022】活性層33は、要求される発光波長に応じて適宜のバンドギャップを有するものが使用される。例えば、可視光発光に使用するものは、波長400nm~570nmにて発光可能なバンドギャップエネルギーE<sub>g</sub>（3.10eV~2.18eV程度）を有するものを選択する。これは、紫から緑色までをカバーする発光波長帯であるが、特に青色発光に使用する場合は、波長450nm~500nmにて発光可能なバンドギャップエネルギーE<sub>g</sub>（2.76eV~2.48eV程度）を有するものを選択する。また、紫外線発光に使用するものは、波長280nm~400nmにて発光可能なバンドギャップエネルギーE<sub>g</sub>（4.43eV~3.10eV程度）を有するものを選択する。

【0023】例えば活性層33は、p型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 層との間にタイプIのバンドラインナップを形成する半導体により形成することができる。このような活性層33は、例えば $Mg_yZn_{1-y}O$ 層（ただし、 $0 \leq y < 1$ 、 $x > y$ ：以下、 $MgZnO$ 活性層ともいう）として形成することができる。「活性層とp型 $MgZnO$ 層との間にタイプIのバンドラインナップが形成される」とは、図4に示すように、p型クラッド層（p型 $MgZnO$ 層32）の伝導帯底及び価電子帯上端の各エネルギーレベルE<sub>cp</sub>、E<sub>vp</sub>と、活性層の伝導帯底及び価電子帯上端の各エネルギーレベルE<sub>ci</sub>、E<sub>vi</sub>との間に次のような大小関係が成立している接合構造をいう：

$$E_{ci} < E_{cp} \quad \dots (1)$$

$$E_{vi} > E_{vp} \quad \dots (2)$$

【0024】該構造では、活性層33からn型クラッド層34への正孔の順拡散と、p型クラッド層32への電子（n型キャリア）の順拡散のいずれに関してもポテンシャル障壁が生ずる。そして、活性層33とn型クラッド層34との間に図4と同様のタイプI型バンドラインナップが形成されるようn型クラッド層34の材質選択を行えば、活性層の位置には、伝導帯底及び価電子帯上端の両方に井戸状のポテンシャル障壁が形成され、電子と正孔との双方に対して閉じ込め効果が高められる。その結果、キャリア再結合促進ひいては発光効率向上が一層顕著となる。

【0025】 $MgZnO$ 活性層33において、混晶比yの値は、バンドギャップエネルギーE<sub>g</sub>を決める因子ともなる。例えば、波長280nm~400nmの紫外線発光を行なわせる場合は $0 \leq y \leq 0.5$ の範囲にて選択する。また、形成されるポテンシャル障壁の高さは、発光ダイオードでは0.1eV~0.3eV程度、半導体レーザー光源では0.25eV~0.5eV程度とするのがよい。この値は、p型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 層2、 $Mg_yZn_{1-y}O$ 活性層33及びn型 $Mg_zZn_{1-z}O$ 層34の各混晶比x、y、zの数値の選択により決定できる。

【0026】以下、上記発光素子の製造工程の一例を説明する。まず、図5に示すように、サファイア基板10上に $MgZnO$ からなるバッファ層11をエピタキシャル成長する。次いで、n型 $MgZnO$ 層34（層厚例えば50nm）、 $MgZnO$ 活性層33（層厚例えば30nm）及びp型 $MgZnO$ 層32（層厚例えば50nm）をこの順序にてエピタキシャル成長する（32~35は成長順序を逆転させてもよい）。これら各層のエピタキシャル成長は、前述の通りMOVPE法にて成長できる。

【0027】MOVPE法により、図6(a)~(c)に示すように、バッファ層11、n型 $MgZnO$ 層34、 $MgZnO$ 活性層33及びp型 $MgZnO$ 層32を

全て同じ原料を用いて同一の反応容器内にて連続的に成長できる。なお、反応容器内の温度は、層形成のための化学反応を促進するため、加熱源（本実施形態では赤外線ランプ）により調整される。各層の主原料としては次のようなものを用いることができる。

- ・酸素成分源ガス：酸素ガスを用いることもできるが、酸化性化合物ガスの形で供給することが、後述する有機金属との過度の反応を抑制する観点において望ましい。具体的には、 $N_2O$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $CO$ など。本実施形態では、 $N_2O$ （亜酸化窒素）を用いている。

- ・Zn源（金属成分源）ガス：ジメチル亜鉛（DMZn）、ジエチル亜鉛（DEZn）など。

- ・Mg源（金属成分源）ガス：ビスシクロペンタジエニルマグネシウム（ $Cp_2Mg$ ）など。

【0028】また、p型ドーパントガスとしては次のようなものを用いることもできる；

- ・Li源ガス：ノルマルブチルリチウムなど；

- ・Si源ガス：モノシランなどのシリコン水素化合物など；

- ・C源ガス：炭化水素（例えばCを1つ以上含むアルキルなど）；

- ・Se源ガス：セレン化水素など。

【0029】また、Al、Ga及びIn等のIII族元素の1種又は2種以上は、V族元素であるNとの共添加により良好なp型ドーパントとして機能させることができる。ドーパントガスとしては以下のようなものを使用できる；

- ・Al源ガス；トリメチルアルミニウム（TMA1）、トリエチルアルミニウム（TEA1）など；

- ・Ga源ガス；トリメチルガリウム（TMGa）、トリエチルガリウム（TEGa）など；

- ・In源ガス；トリメチルインジウム（TMI n）、トリエチルインジウム（TEI n）など。

p型ドーパントとして金属元素（Ga）とともにNが使用される場合、p型MgZnO層の気相成長を行なう際に、N源となる気体を、Ga源となる有機金属ガスとともに供給するようにする。例えば、本実施形態では、酸素成分源として使用する $N_2O$ がN源としても機能する形となる。

【0030】他方、B、Al、Ga及びIn等のIII族元素は、単独で用いることによりn型ドーパントとして機能させることができる。ドーパントガスとしては、Al、Ga及びInについては、p型ドーパントの項で説明したものが同様に使用できる。また、Bに関しては、例えばジボラン（ $B_2H_6$ ）を用いることができる。

【0031】上記の各原料ガスをキャリアガス（例えば窒素ガス）により適度に希釈し、反応容器内に供給する。なお、各層の混晶比の違いにより、層毎にMg源及びZn源となる有機金属ガスMOの流量比をマスフロー

コントローラMFC等により制御する。また、酸素成分源ガスである $N_2O$ 及びp型ドーパント源ガスの流量もマスフローコントローラMFCにより制御する。

【0032】バッファ層11の成長は以下のようにして行なう。本実施形態における反応容器内の温度制御及び各ガス導入のシーケンスを図9に示している。まず、層を成長させる基板10は、結晶主軸がc軸のサファイア（つまりアルミナ単結晶）基板であり、図7に示す酸素原子面側の主表面が層成長面として使用される。層成長に先立って、基板10を酸化性ガス雰囲気下にて十分にアニール処理する。酸化性ガスは、O、CO、 $N_2O$ のいずれかから選択できるが、後述する層成長時の酸素成分源ガスと共用するため、本実施形態では $N_2O$ を使用している。アニール処理温度は、MOVPEの反応容器内に行なう場合は、750℃以上（基板の融点よりも低温）にて30分以上の保持時間で行なうことが望ましい。ただし、湿式洗浄等により基板表面の清浄化が十分可能である場合には、アニール処理時間をこれよりも短縮して差し支えない。

【0033】上記アニール処理が終了すれば、図9に示すように、酸化性ガス雰囲気を保持した状態にて基板温度を、欠損等の発生を抑制するために250～350℃（本実施形態では350℃）に設定される第一温度に低下させる。そして、温度が設定値に安定すれば酸化性ガスの供給を止め、窒素ガスで反応容器内を置換して酸化性ガスを十分にパージアウトする。パージ時間は、反応容器の形状や容積によっても異なるが、5秒以上確保することが有効である。

【0034】次いで、図6（a）及び図8（a）に示すように、有機金属ガスMOを反応容器内に供給し、バッファ層11の一部をなす最初の金属原子層をALE法により単原子金属層として形成する。既に説明した通り、ALE法では自己停止機能により金属原子層の成長は1原子層分で飽和し、有機金属ガスMOの供給を継続しても、それ以上の金属原子層の成長は起こらない。

【0035】その後、有機金属ガスMOの供給を停止し、窒素ガスで反応容器内を置換して有機金属ガスMOを十分にパージアウトした後、図8（c）に示すように、酸素成分源ガス（酸化性ガス雰囲気でもある）として $N_2O$ を導入し、ALE法により酸素原子層を1原子層分形成する。これにより、基板10上にはMgZnO層が1分子層分だけ形成されたことになる。

【0036】その後、図9に示すように、酸化性ガス雰囲気を保持したまま、反応容器内の温度を400～800℃に設定される第二温度（本実施形態では750℃）に昇温し、さらに有機金属ガスを連続的に流すことで、図6（b）及び図8（d）に示すように、バッファ層の残余の部分を通常のMOVPE法により成長させる。その際、層厚が10nm程度までは0.1nm/sec程度の速度で成長を行い、以降は1nm/sec以上の速



度で成長を行なうことが良好な平坦度を有するバッファ層11を得ることができる。なお、より結晶性及び平坦性の高いバッファ層を得る観点から、最初の複数分子層をALE法により成長させてもよい。

【0037】なお、本実施形態では、バッファ層11はZnO単体酸化物の層として形成しているが、これと接する発光層部側の層の混晶比に合わせて適当な混晶比を持つMgZnO複合酸化物層とすることもできる。また、サファイア基板の最表層のO原子層直下に位置するAl原子層は、図7に示すコランダム型結晶構造特有の事情により、該O原子層との距離が相違する2つのAl原子サイトAl-1とAl-2とから成り立っている。この場合、該O原子層上に積層される金属単原子層をZn原子層とした場合、O原子層を介したZn原子とAl原子とのクーロン反発力が両サイトAl-1とAl-2との間で相違する。従って、これが原因となってZn原子層には、両サイトに対応するZn原子間で、O原子層に対する面直交方向の変位に差が生じ、以降の層の積層乱れ等につながる可能性がある。この影響を軽減するには、図10(b)あるいは(c)に示すように、最初の1分子層(ないし複数分子層)を、Znよりもイオン半径の小さいII族原子(例えばMgなど)、あるいはイオン半径の大きいII族原子(例えばCa、Sr、Baなど)を適度な比率で混在させた複合酸化物層として形成することが、最終的に形成される発光層部の結晶性をより高める上で有効である。この場合、図11(a)に示すように、このような複合酸化物層(金属カチオン組成をAとする)と、バッファ層11直上に形成されるクラッド層(金属カチオン組成をBとする：図ではn型MgZnO層54)との間に、両カチオン組成A及びBを接続するために、金属カチオン組成を層厚方向に傾斜させた組成傾斜層として形成することも上記効果を高める上で有効である。例えば、複合酸化物層とクラッド層との双方が、MgZnOにて構成される場合、Mgイオンのmol含有量をNMg、Znイオンのmol含有量をNZnとして、金属カチオン組成を組成パラメータ $\nu \equiv \text{NMg} / (\text{NMg} + \text{NZn})$ にて表し、複合酸化物層の $\nu$ をAにて表し、同じくクラッド層の $\nu$ をBにて表せば、組成傾斜層は、例えば図11(b)のように、 $\nu$ がAとBとの間で層厚方向に連続的に変化する層として形成できる。

【0038】さて、バッファ層11の形成が終了すれば、図6(c)に示すように、n型MgZnO層34、MgZnO活性層33及びp型MgZnO層32をこの順序にてMOVPE法により形成する。本実施形態のようにn型MgZnO層32をp型MgZnO層32よりも下(基板10側)に形成する場合は、n型ドーパントを導入し、後述のp型MgZnO層32と同様に、酸素欠損等のなるべく生じない条件下で層成長を行なうことが望ましい。他方、n型MgZnO層34をp型MgZnO層32よりも上に形成する場合は、酸素欠損を積極

的に生じさせてn型とする方法も採用でき、例えばMgZnO活性層53及びp型MgZnO層52を成長する場合よりも雰囲気圧力を下げる(例えば10torr未満とする)ことが有効である。また、供給原料のII族とVI族との比(供給II/VI比)を大きくしても良い。

【0039】また、MgZnO活性層33及びp型MgZnO層32を成長する際は、酸素欠損発生を抑制するために、反応容器内の圧力を10torr以上に保持することが有効である。これにより酸素の離脱が一層抑制され、酸素欠損の少ないMgZnO層を成長することができる。特に酸素成分源としてN<sub>2</sub>Oを使用する場合、上記の圧力設定によりN<sub>2</sub>Oの解離が急激に進行することが防止され、酸素欠損の発生をより効果的に抑制することが可能となる。雰囲気圧力は高めれば高いほど酸素離脱抑制効果は高められるが、760torr(1.01×10<sup>5</sup>Pa又は1気圧)程度までの圧力でも効果は十分顕著である。例えば、760torr以下であれば、反応容器内が常圧又は減圧となるので容器シール構造が比較的簡略なもので済む利点がある。他方、760torrを超える圧力を採用する場合は、容器内が加圧となるので内部の気体が漏れ出さないようにやや強固なシール構造を、また、圧力が相当高い場合には耐圧構造等を考慮する必要があるが、酸素離脱抑制効果は一層顕著となる。この場合、圧力の上限は、装置コストと達成できる酸素離脱抑制効果との兼ね合いにより適当な値に定めるべきである(例えば、7600torr(1.01×10<sup>6</sup>Pa又は10気圧)程度)。

【0040】このようにして発光層部の成長が終了すれば、図5に示すように活性層33及びp型MgZnO層32の一部をフォトリソグラフィー等により一部除去して、インジウム・スズ酸化物(ITO)等からなる透明電極125を形成する一方、残余のp型MgZnO層32上には金属電極122を形成し、その後、基板10とともにダイシングすれば発光素子1が得られる。この発光素子1は、基板10上にMgZnOからなるバッファ層11が形成され、さらにMgZnOからなる発光層部が形成されたものであることは明らかである。光取出は、主として透明なサファイア基板10側から行なうことになる。

【0041】なお、図12は本発明に係る発光素子の製造方法の変形例を示すものである。ここでは、図12(a)に示すように、バッファ層11上には図5と逆順、つまりp型MgZnO層32、MgZnO活性層33及びn型MgZnO層34の順序で層形成し、(b)に示すようにn型MgZnO層34上に電極を兼ねた金属反射層22を形成する。その後、サファイア基板10を剥離し、p型MgZnO層32側にITO等からなる透明電極25を形成した後、(d)に示すようにダイシングすれば発光素子104が得られる。該発光素子10

13

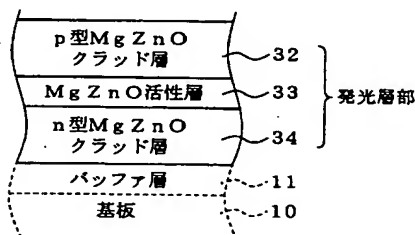
4の光取出は透明電極25側から行なう。この構成によると、基板10を剥離した側に発光層部をなすMgZnOの金属層が露出する形となるので、より耐候性に優れた素子を得ることができる。

【0042】

【発明の効果】本発明の製造方法においては、バッファ層を成長させる際には、特に、原子層エピタキシ（ALE：Atomic Layer Epitaxy）法により基板上に金属原子層を金属単原子層として形成した後、残余の酸素原子層と金属原子層とを成長させるようにする。ALE法を採用すると、最初の金属単原子層が完成すれば、金属原子層の形成を1原子層分で飽和させることができ（自己停止機能）、層内に配列した原子にも欠損や変位などの乱れを生じ難い。このように乱れの少ない金属原子層を、1原子層分完成させた後、後続の金属原子層と酸素原子層とを成長させることで、結晶性の極めて良好なバッファ層が得られ、当然、その上に成長させる発光層部も結晶性の良好なものとなるので、高性能の発光素子を再現性よく実現する上で好都合となる。また、本発明の発光素子においては、上記製法の採用によりバッファ層が、ウルツ鉱型結晶構造のc軸が層厚方向に配向されており、基板と接する1原子層部分が金属単原子層として形成され、さらに該層に引き続く形で残余の酸素原子層と金属原子層とが交互に成長されたものとなる。このような構造のバッファ層は結晶性がきわめて良好であり、結果的にその上に成長される発光層部も低欠陥で乱れが少なく、ひいては発光効率の良好なものが実現される。

【図面の簡単な説明】

【図1】



14

【図1】MgZnOにて構成したダブルヘテロ構造の発光層部を概念的に示す図。

【図2】MgZnOの結晶構造を示す模式図。

【図3】MgZnO層の金属イオンと酸素イオンとの配列形態を示す模式図。

【図4】タイプI型バンドラインナップの接合構造を用いた発光素子のバンド模式図。

【図5】本発明の発光素子の具体例を示す模式図。

【図6】図5の発光素子の、製造工程の一例を示す説明図。

【図7】コランダム型結晶構造の模式図。

【図8】本発明の発光素子の製造方法の、作用説明図。

【図9】図6の工程における温度制御シーケンス及びガス供給シーケンスを例示する図。

【図10】ALE成長する金属単原子層を混合金属原子層とすることによる効果説明図。

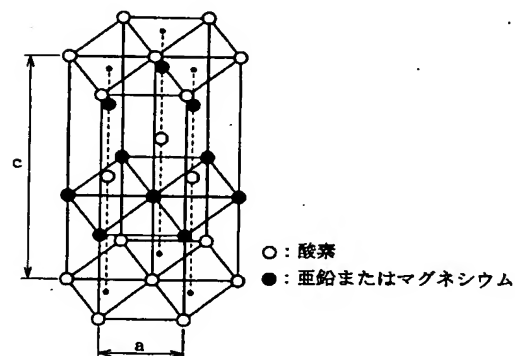
【図11】バッファ層を金属組成傾斜層とする例を示す模式図。

【図12】本発明の別の発光素子の製造工程の一例を示す説明図。

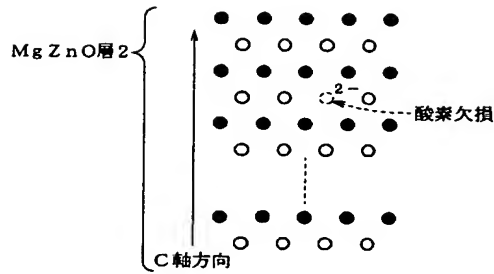
【符号の説明】

- 1, 104 発光素子
- 10 サファイア基板
- 11 Nバッファ層
- 32 p型MgZnOクラッド層
- 33 MgZnO活性層
- 34 n型MgZnOクラッド層

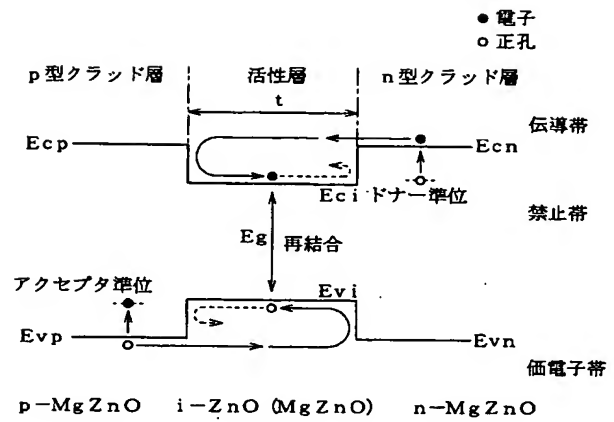
【図2】



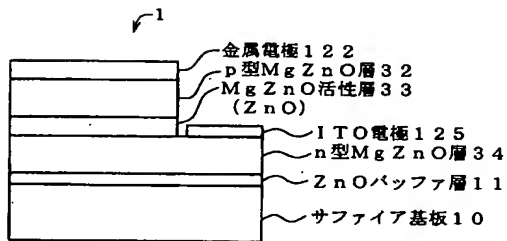
【図 3】



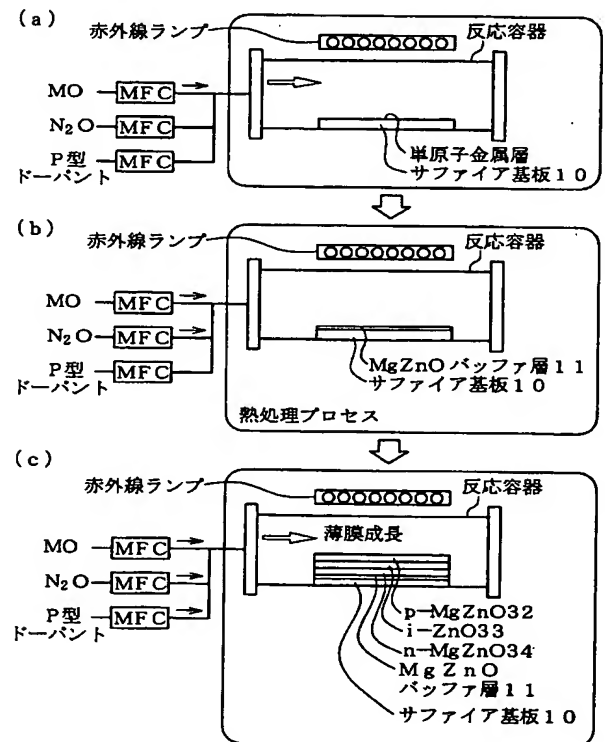
【図 4】



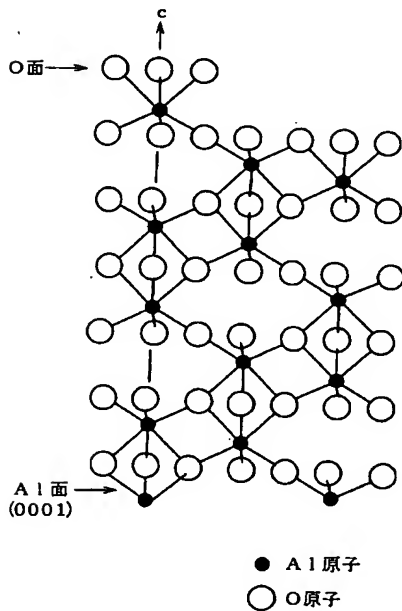
【図 5】



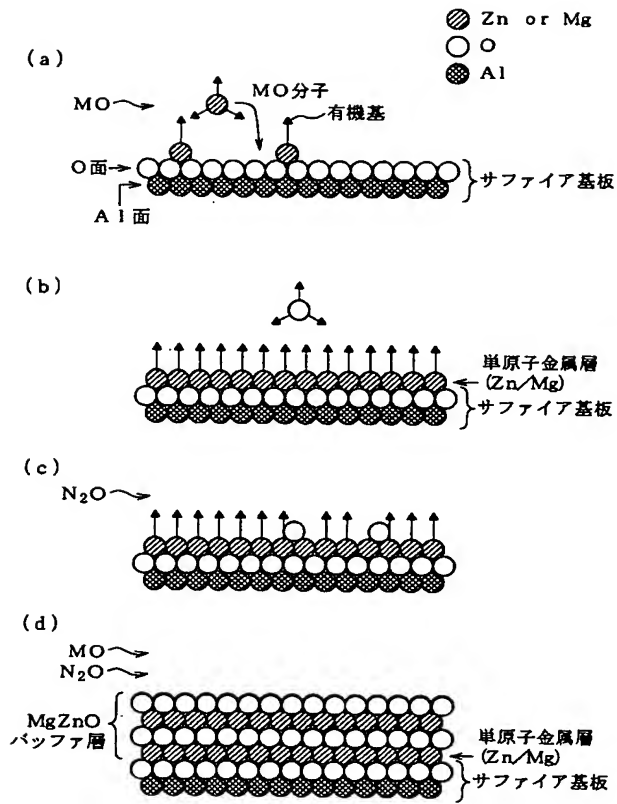
【図 6】



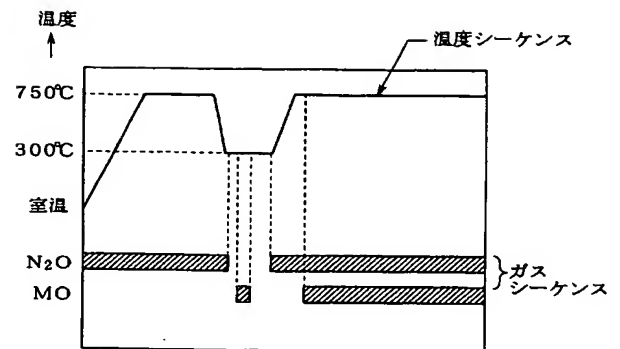
【図 7】



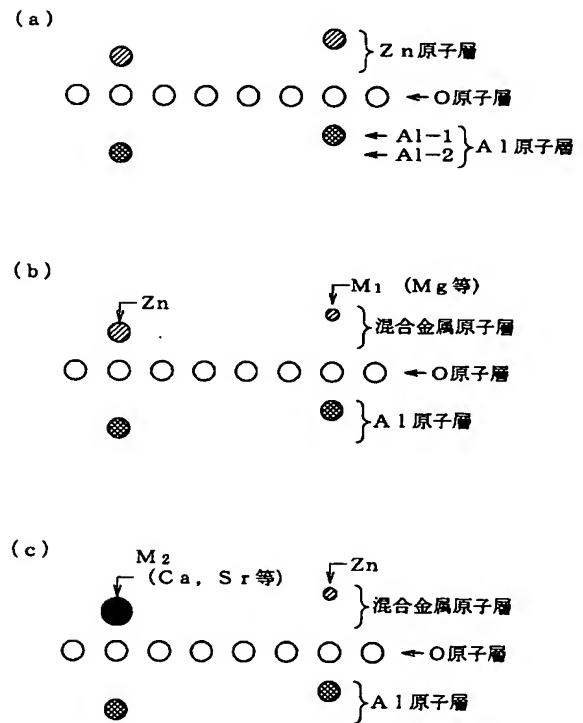
【図8】



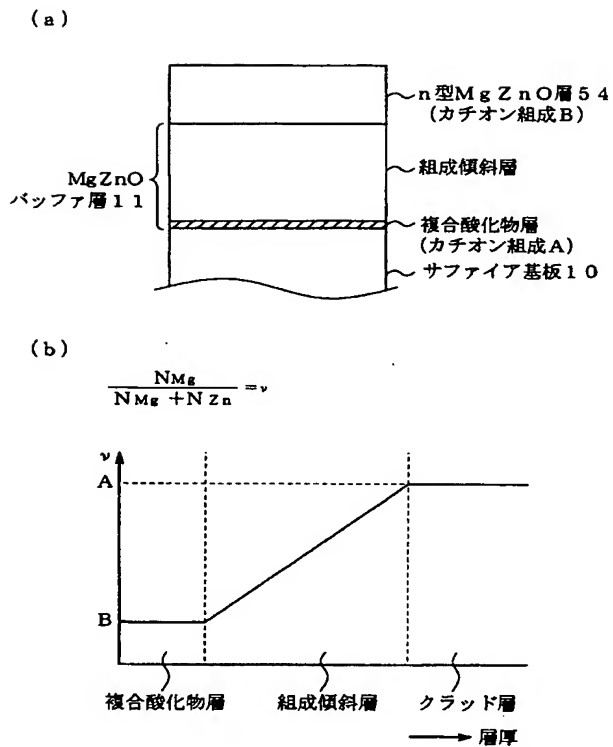
【図9】



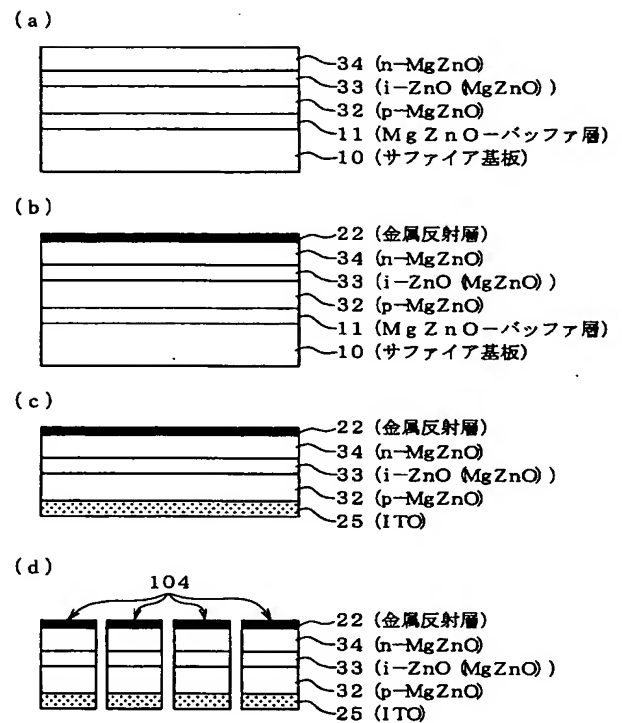
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F041 AA03 AA40 CA04 CA41 CA46  
CA65 CA67 CA82 CA88 CB15  
5F045 AA04 AA15 AB22 AC08 AC09  
AD08 AD09 AD10 AD11 AD12  
AE21 AE23 AE30 AF06 AF09  
CA11 CB01 CB02 DA53 DA63